

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

CN1034375A

## Abstract

This invention relates to polypropylene microporous film containing a binary  $\beta$ -crystalline type nucleator and the producing method thereof. The film is composed of 0.0001-5% by weight of organic dibasic acids and 0.001-5% by weight of compounds of the alkaline earth metals and polypropylene. The  $\beta$ -crystalline polypropylene resin is made into a base film by extrusion method or blowing method, and then the base film is produced into the microporous film through stretching. The producing method of this invention is simple and the polypropylene microporous film is suitable for making the roughened film for capacitors, and the microporous film is also suitable for printing and writing, for using as the film for ultrafiltration or gas separation or solvent separation.



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88105614.6

[51] Int.Cl<sup>4</sup>  
C08L 23/12

[43] 公开日 1989年8月2日

分案原申请号 85100464  
[22]申请日 88.12.14  
[71]申请人 中国科学院上海有机化学研究所  
地址 上海市零陵路 345 号  
[72]发明人 史观一 张景云 张玉宝 陈敏霞  
[22]申请日 88.12.14  
[71]申请人 中国科学院上海有机化学研究所  
地址 上海市零陵路 345 号  
[72]发明人 史观一 张景云 张玉宝 陈敏霞

C08K 13/02 C08J 5/18

说明书页数: 14 附图页数: 6

[54]发明名称 聚丙烯微孔膜及其生产方法

[57]摘要

本发明属于一种含有双组份  $\beta$  晶型成核剂的聚丙烯微孔膜及其生产方法。该膜由 0.0001—5% 重量的有机二元酸, 0.001—5% 重量的碱土金属化合物和聚丙烯组成。经挤出或吹塑法将  $\beta$  晶型聚丙烯树脂制成基膜, 再经拉伸成微孔膜。不仅生产方法简易, 而且本发明的聚丙烯微孔膜适用于电容器用的粗化膜, 可印刷书写, 用于超滤或气体分离或溶剂分离的微孔膜。

## 权 利 要 求 书

1. 一种聚丙烯微孔膜，其特征是由 0.0001 — 5% 重量的  $\beta$  晶型成核剂 A、0.001 — 5% 重量的  $\beta$  晶型成核剂 B 和 90 — 99.9989% 的聚丙烯组成。所述的  $\beta$  晶型成核剂 A 是有机二元酸或它的盐，其中有机二元酸可以是邻位、对位或间位取代的苯二甲酸，也可以是分子式为  $C_nH_{2n}(COOH)_2$  的脂肪族二元酸， $n = C_1 - C_{10}$ ， $\beta$  晶型成核剂 B 是周期表第二族的碱土金属化合物，如碱土金属氧化物、碳酸盐、硬脂酸盐或氢氧化物。

2. 一种如权利要求 1 所述的聚丙烯微孔膜，其特征是该膜平均孔径  $< 1000 \text{ \AA}$ ，孔隙率 0.10 — 0.30，孔容 0.15 — 0.50 厘米<sup>3</sup>/克，密度 0.60 — 0.85 克/厘米<sup>3</sup>，沿拉伸方向杨氏模量可达 10000 公斤/厘米<sup>2</sup>，断裂伸长 50 — 400%，拉伸强度 800 — 2500 公斤/厘米<sup>2</sup>，结晶度 0.40 — 0.80。

3. 一种如权利要求 1 所述的聚丙烯微孔膜的生产方法，其特征是将含有 0.0001 — 5% 重量的  $\beta$  晶型成核剂 A，0.001 — 5% 重量的  $\beta$  晶型成核剂 B 的聚丙烯或  $\beta$  晶型聚丙烯树脂加热挤出或吹塑成  $\beta$  晶型聚丙烯基膜，该基膜再经拉伸，所述的  $\beta$  晶型成核剂 A 是有机二元酸或它的盐，其中有机二元酸可以是邻位、对位或间位取代的苯二甲酸，也可以是分子式为  $C_nH_{2n}(COOH)_2$  的脂肪族二元酸， $n = C_1 - C_{10}$ ， $\beta$  晶型成核剂 B 是周期表第二族的碱土金属化合物，如碱土金属氧化物、碳酸盐、硬脂酸盐或氢氧化物。

4. 一种如权利要求 3 所述的聚丙烯微孔膜的生产方法其特征是所述的挤出成  $\beta$  晶型聚丙烯基膜的方法，树脂或混合物经 170 — 270°C 熔融，最好在 200 — 240°C 熔融，经挤出机平模口（缝

隙)挤出。口模缝宽 $0.20 - 5\text{ mm}$ ，挤出膜经牵伸。牵伸速度为 $0.1 - 150\text{ 米/分}$ ，以 $1 - 20\text{ 米/分}$ 为宜，牵伸比(牵伸速率/挤出速度)是 $1:1 - 200:1$ ，最好在 $4 - 20:1$ ，挤出膜用其它介质冷却，如冷却辊、空气或水，冷却温度在 $40 - 140^\circ\text{C}$ ，以 $80 - 130^\circ\text{C}$ 较好，最佳 $100 - 125^\circ\text{C}$ ，冷却时间不小于1秒，以 $1 - 30\text{ 分}$ 为宜。

5. 一种如权利要求3所述的聚丙烯微孔膜的生产方法，其特征是所述的吹塑成 $\beta$ 晶型聚丙烯基膜的方法，树脂或混合物经 $170 - 270^\circ\text{C}$ 熔融，最好在 $200 - 240^\circ\text{C}$ 熔融，气体通过吹塑机环形口模吹塑成膜，环形口模缝宽是 $0.20 - 5\text{ mm}$ ，一般为 $0.4 - 1.2\text{ mm}$ ，吹胀比(吹胀后膜直径/环形口模直径)为 $0.5 - 6.0$ ，以 $1.0 - 2.5$ 为宜，牵伸速度、牵伸比和膜冷却条件同权利要求4所述。

6. 一种如权利要求3所述的聚丙烯微孔膜的生产方法，其特征是所述的拉伸成膜方法是单轴拉伸或双轴分步拉伸，拉伸温度室温至 $140^\circ\text{C}$ ，一般以 $40 - 120^\circ\text{C}$ 较好，最佳拉伸温度是 $60 - 80^\circ\text{C}$ ，伸长率是 $10 - 1000\%$ 或更高，以 $100 - 300\%$ 为佳，拉伸速率是 $0.2 - 1000\text{ 毫米/分}$ 或更高，以 $10 - 500\text{ 毫米/分}$ 为佳。

7. 一种如权利要求3所述的聚丙烯微孔膜的生产方法，其特征是所述的拉伸成膜方法是双轴同时拉伸，拉伸温度室温至 $140^\circ\text{C}$ ，以 $100 - 130^\circ\text{C}$ 为好，伸长率是 $10 - 1000\%$ 或更高，以 $50 - 150\%$ 为佳，拉伸速度是 $0.2 - 1000\text{ 毫米/分}$ 或更高，推荐 $10 - 100\text{ 毫米/分}$ 。

## 聚丙烯微孔膜及其生产方法

本发明涉及一种聚丙烯微孔膜及其生产方法。具体地说，本发明是一种由双组份 $\beta$ 晶型成核剂和聚丙烯组成的微孔膜。系采用 $\beta$ 晶型聚丙烯通过拉伸发生晶型转变导致形成大量微孔的特征而制得。

微孔高分子材料是一类特种高分子材料，在化学、生化、医学、石油、电子、食品以及分离技术上日益显示重要地位。微孔材料可以用相转化、烧结、溶出或拉伸方法生产。相转化方法即利用高分子溶液的相分离原理，控制溶液性质和溶剂蒸发等相分离条件得到不同孔径的膜，目前仍被广泛采用。但由于需要大量溶剂、工艺复杂，影响大规模生产。烧结方法是将粉状高聚物均匀加热，控制温度和压力使粉粒粘结成多孔材料，该法虽然简单，但难于形成孔径小而又均匀的材料。溶出法是将混入可溶性物质的基膜，用溶剂将可溶性物质溶出。该法所得产品孔径均匀性差，也需利用溶剂。美国专利(U.S.

4386129)曾报导用喹吡啶染料或永久红E3B，在聚丙烯中形成 $\beta$ 球晶，再用甲苯等有机溶剂选择性地溶出 $\beta$ 球晶得到微孔膜。但所得膜较厚，由于使用溶剂、溶出时间长和需严格控制溶出温度而难以大规模生产。众所周知，利用拉伸或冲击能使聚丙烯发生白化现象产生微孔。曾报导(Polymer 29, 233(1988))当 $\alpha$ 晶型聚丙烯以大于10毫米/分速度拉伸时，聚丙烯白化产生微孔、密度降低，但是密度降低不大，孔隙率很低，微孔集中于表面。美国专利(U.S. 4138459)采用硬弹性膜的拉伸方法生产聚丙烯微孔膜，将通常的 $\alpha$ 晶型聚丙烯较低熔融温度挤出，及快速冷却、高速牵引以获高的熔

融应力，再退火形成弹性膜。然后在较低温度下纵向拉伸使层状结构变形，成为相互交织的缝状空隙。最后在较高温度下定型以增加热稳定性。该法易于工业化生产，但是由于低温挤出高速拉伸而难以在一般工业设备上进行，而且需退火、冷拉、热拉、热定型或热松弛等，步骤烦杂，所获产品热稳定性差，该法低熔融温度及高剪切速率也限制生产较厚的膜片。前述方法不仅成膜工艺复杂，所得聚丙烯微孔膜的孔率较低，孔径较大、膜厚度范围也较狭，限制了它的应用。所以，人们仍在探索性能优良的聚丙烯微孔膜和简易的生产方法。

史观一、张景云等发明的含双组份 $\beta$ 晶型成核剂的 $\beta$ 晶型聚丙烯、生产方法及应用（中国专利，申请号85100465，DE 3610644A1，J 61-71413），为生产性能优良的聚丙烯微孔膜成为可能。这种高含量的 $\beta$ 晶型聚丙烯具有较高的耐冲击性能和韧性，经拉伸导致向 $\alpha$ 晶型转化，晶型体积缩小易成微孔。

本发明的目的之一是提供一种具有高的孔隙率和低的表现密度的聚丙烯微孔膜。

本发明的另一目的是提供一种制备上述聚丙烯微孔膜的简易拉伸制备方法。

本发明是一种含有双组份 $\beta$ 晶型成核剂的聚丙烯微孔膜，具体地说，是一种由 $\beta$ 晶型成核剂A和B及聚丙烯三种成份组成的聚丙烯微孔膜。 $\beta$ 晶型成核剂A、 $\beta$ 晶型成核剂B和聚丙烯重量比分别依次是0.0001—5%，0.001—5%和90—99.9989%。所述的 $\beta$ 晶型成核剂A是有机二元酸或它的盐，其中有机二元酸可以是邻位、对位或间位取代的苯二甲酸，也可以是分子式为 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ 的脂肪族二元酸， $n = C, -C_{10}$ 。组份B是周期表第二族的碱土金属

化合物。如碱土金属氧化物、碳酸盐、硬脂酸盐或氢氧化物等。

本发明的聚丙烯微孔膜具有高的孔隙率和低的表现密度，通常为拉伸前膜片密度的70—95%，其孔径大部份在2000Å以下，也可以控制在1000Å以下。

本发明还提供一种生产上述聚丙烯微孔膜的生产方法。即从含有0.0001—5%的β晶型成核剂组份A和0.001—5%的β晶型成核剂组份B的β晶型聚丙烯树脂或将上述三组份混合物加热挤出或吹塑成β晶型聚丙烯膜，再将此基膜经单向或双向拉伸成聚丙烯微孔膜，所述的β晶型成核剂A是有机二元酸或它的盐，其中有机二元酸可以是邻位、对位或间位取代的苯二甲酸，也可以是分子式为 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ 的脂肪族二元酸， $n = C, -C_1$ 。组份B是周期表第二族的碱土金属化合物，如碱土金属氧化物、碳酸盐、硬脂酸盐或氢氧化物等。

含有前述双组份β晶型成核剂的β晶型聚丙烯树脂或上述三组份混合物可以采用任何一种适合于结晶聚丙烯成膜的工艺加工成膜片。在所有工艺中，缝隙挤出或吹塑成β晶型聚丙烯膜是较为合适的两种成膜方法。

本专利所用β晶型聚丙烯树脂是含有前述双组份的β晶型成核剂的β晶型聚丙烯树脂，均能达到40%以上的结晶度，通常应在50%以上的结晶度。结晶度数据可由X光衍射分析测定，用K值可以表示β晶型的含量。除聚丙烯均聚物外，若含有高达20%克分子量的其它α-烯烃的丙烯共聚物时，本方法也能适用，本方法也适用于通过熔融能够成膜的任何聚合度的β晶型聚丙烯树脂。但较合适的β晶型聚丙烯树脂熔融指数应在0.5—20之间。熔融指数采用ASTMD 1238—70的方法，在230℃和2.16公斤负荷下测定。

微孔形成首先决定于聚丙烯中β晶型含量。当其它条件相同时，β



晶型含量(即K值)越高越易得到孔径大和孔隙率越高的微孔膜。当然这对微孔性质的影响是一个渐变过程。K值较小时,仍可产生相当可观的微孔。但是一般拉伸前 $\beta$ 晶型聚丙烯薄膜的K值应尽量高些,通常在0.5以上,最好在0.85以上。

$\beta$ 晶型聚丙烯树脂或上述三组份混合物经挤出或吹塑成 $\beta$ 聚丙烯薄膜生产方法中,影响K值的主要因素是熔体成膜以后的冷却速度或温度。在室温— $140^{\circ}\text{C}$ 冷却形成的 $\beta$ 晶型含量最多。当冷却温度低于室温或高于 $140^{\circ}\text{C}$ 时, $\beta$ 晶型含量开始减少直至没有。当其它条件一定时,快的冷却速度相当于低的结晶温度,冷却速度越小, $\beta$ 晶型含量越高,通常小于 $160^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的速度冷却均能得到较高的 $\beta$ 晶型含量,一般以 $5-40^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 冷却更为合宜。冷却时间与熔体温度、冷却温度和成膜条件有关。一般在一秒至三十分钟之间。当冷却温度在 $100^{\circ}\text{C}$ 以下时,冷却时间几秒钟就足够。但冷却温度接近 $130^{\circ}\text{C}$ 时,冷却时间需一分钟至三十分钟。当然,延长冷却时间对 $\beta$ 晶型的形成将更为有利,但对大规模生产是不适合的。表1是用冷却辊冷却时,冷却速率对聚丙烯 $\beta$ 相结晶温度的影响情况。

表1. 冷却速率对聚丙烯 $\beta$ 相结晶温度的影响

冷却速率( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	结晶温度( $^{\circ}\text{C}$ )
160	92
80	108
40	109
20	116
10	120
5	123

在吹塑成膜工艺中，膜片由空气流冷却、在缝隙挤出成膜工艺中，可以用液体浴、冷却辊或空气流冷却。

在本专利的形成 $\beta$ 晶型聚丙烯膜的方法中，高聚物熔体温度通常为 $170-270^{\circ}\text{C}$ ，较好温度是 $200-240^{\circ}\text{C}$ 。可以改变以下参数控制冷却速度，以期达到所要求 $K$ 值的膜片，即熔体温度，挤出速率，牵引速率，在挤出成膜的口模尺寸，吹塑成膜时冷却空气速度和温度，铸造膜时冷却辊温度。当其它条件不变时，增加熔体温度、挤出速度、口模尺寸、冷却空气温度或冷却辊温度，将降低冷却速度，而增加牵引速度和冷却空气流速度将导致冷却速度的增加。

本发明方法所需设备均为一般设备，如普通挤出机、拉膜机或吹膜机。如普通挤出机，只要装有狭缝机头即可，如T型口模。用于成平膜时，通常将 $\beta$ 晶型聚丙烯树脂或双组份 $\beta$ 晶型成核剂和聚丙烯的三组份混合物倒入挤出机料斗，经过螺杆，树脂在口模中处于熔融状态，经狭缝挤压成膜，被转辊或其它介质冷却、牵引。牵引和挤出速度可以任意，但必须与要求的冷却速度配合，口模开口狭缝宽度随设备而定，通常是 $0.20-5\text{ mm}$ ，牵引速度通常是 $0.1-150$ 米/分，以 $1-20$ 米/分为宜。牵引比（牵引速度/挤出速度）是 $1:1-200:1$ ，最好是 $4-20:1$ 。同时，挤出熔膜应以各种介质冷却使其较慢速度下冷却。冷却辊、空气或水等介质温度在 $40-140^{\circ}\text{C}$ ，以 $80-130^{\circ}\text{C}$ 较好，最好是 $100-125^{\circ}\text{C}$ 。冷却时间不小于1秒，以1分钟到30分钟为宜。也可采用如红外辐照等其它加热设备冷却。

另一可行的成膜方法是吹塑挤出。该设备的料斗和挤出机部分本质上与上述缝隙挤出相同。从挤出机挤出的熔体经口模进入一环形缝

模形成管膜。通过入口将空气吹入管膜中将膜吹胀。经过一段距离后膜冷却下来并变硬。剖开卷绕。口模大小及吹胀比随薄膜而异。环形口模缝宽通常是0.20—5 mm，一般为0.4—1.2 mm。吹胀比（吹胀后膜直径/环形口模直径）为0.5—6.0，以1.0—2.5为宜。牵速度、牵引比和熔膜冷却条件与缝隙挤出相同或相似。重要的是控制上述条件使冷却速度在要求范围内。

用本发明方法可将含 $\beta$ 晶型聚丙烯平膜进行拉伸可以得到聚丙烯微孔膜。除 $K$ 值影响聚丙烯微孔膜的微孔质量外，包括拉伸倍数、拉伸温度和速度在内的拉伸条件也是重要因素。最终产品的孔径、孔隙率将强烈地依赖于拉伸倍数。拉伸倍数增大使微孔在拉伸方向得以扩散。但是当拉伸倍率更大时，将在垂直于拉伸方向（横向及厚度方面）发生收缩而影响微孔进一步扩大。所以，只有适中的拉伸比才能得到满意的孔径和孔隙率。合适的拉伸倍数，或伸长率是10%—1000%或更高，

一般采用50—400%为宜。单轴拉伸或双轴分步拉伸时，以100—300%为最佳。双轴同时拉伸时以50—150%为好，两轴拉伸倍数最好相等。

拉伸速率和温度之间通常存在一定的相互关系。当其它条件相同时，快的拉伸速率相应于低的拉伸温度。一般来说，较低温度和较高拉伸速率易形成微孔。

本发明方法可在低于室温或高于室温、直至140℃之间进行拉伸。但在室温拉伸要得到拉伸均匀的产品较为困难。而在过高温下拉伸，又难以获得较好的微孔性质的产品。当在120℃以上拉伸时，微孔数目及尺寸将急剧减小。140℃以上拉伸时，几乎无孔洞产生。一般拉伸温度，单轴和双轴分步拉伸时以40—120℃较好。最佳为40—

80℃。双轴同步拉伸时，温度以80—130℃较好。

拉伸速率对微孔影响没有温度那么明显。在很宽的速度范围内都能得到透气率相当高的产品。表2为 $K=0.90$ 的 $\beta$ 晶型聚丙烯挤出膜在60℃时不同速度单轴拉伸至200%的聚丙烯微孔膜的透气率数据。单轴或双轴拉伸速率可以采用0.2—1000毫米/分或更高，但是单轴或双轴分步拉伸以10—500毫米/分为宜。双轴同时拉伸以10—100毫米/分较好。

表2. 拉伸速率对 $N_2$ 透过率的影响(60℃, 夹具间距5cm)

拉伸速率 (mm/min)	2	50	100	200	1000
拉伸率 %	290	300	320	330	330
$N_2$ 透过率 $\left(\frac{cm^3}{m^2 \cdot 24hrs \cdot atm}\right)$	$2.56 \times 10^6$	$1.85 \times 10^6$	$2.63 \times 10^6$	$1.60 \times 10^6$	$2.79 \times 10^6$

双轴拉伸较单轴拉伸的孔径孔隙率普遍高一些。双轴拉伸可以是在两个垂直方向同时或分步拉伸，也可其它方式拉伸，如圆径向拉伸，拉伸程度、温度和速度对微孔性质影响规律与单轴拉伸相同或相似。但研究表明，双轴拉伸，特别是双轴同时拉伸，在较低温度或很高拉伸速率下较难成功，往往样品在未达预期拉伸程度以前即破裂。所以，双轴同时拉伸比单轴拉伸的拉伸温度宜高些，而拉伸速度宜低些。采用双轴分步拉伸时，实际上是二次单轴拉伸，其条件与单轴拉伸的相同。

形成 $\beta$ 晶型聚丙烯基膜和拉伸成聚丙烯微孔膜二个工艺可以连续进行。如挤出膜经牵引辊引入合适的拉伸装置。该装置是让膜进入二个牵引辊之间。其中后面的辊比前面的辊具有更大的线速度。控制速度比即

可获不同拉伸倍数。

拉伸后得到的聚丙烯微孔膜也可进行定型以增加其稳定性，即再经过一转辊使拉伸后的聚丙烯微孔膜进入一加热装置，该牵引辊速率可低于、相同或高于前述第二个辊。这样经过该加热装置的膜绷紧不收缩或收缩至所要求的程度，控制膜进出加热装置的速度，即控制定型时间。上述加热装置可采用任何方式，如加热板或箱、液体或气体介质。但本发明的聚丙烯微孔膜也可不经定型工艺处理。

如上所述，将含有 $\beta$ 晶型聚丙烯基膜拉伸可得聚丙烯微孔膜。拉伸可以从由 $\beta$ 晶型聚丙烯树脂或含上述双组份 $\beta$ 晶型成核剂和聚丙烯的混合物熔融挤出形成相应基膜后在连续进行，也可以采用双轴同时或分步拉伸方法。最简单的是成基膜后连续进行单轴拉伸。

用本方法制得的含有双组份 $\beta$ 晶型成核剂的聚丙烯微孔膜，通常呈网状结构，网状结构随拉伸温度、拉伸比和 $K$ 值等拉伸条件变化而异。该膜平均孔径小于 $1000\text{ \AA}$ ，孔隙率 $0.10-0.30$ 左右，孔容 $0.15-0.50\text{ 厘米}^3/\text{克}$ ，密度 $0.60-0.85\text{ 克/厘米}^3$ ，沿拉伸方向膜的杨氏模量达 $10000\text{ 公斤/厘米}^2$ 左右，断裂伸长 $50-400\%$ ，拉伸强度 $800-2500\text{ 公斤/厘米}^2$ ，结晶度 $0.40-0.80$ ，膜厚为 $5-250\text{ }\mu$ 。

本发明的聚丙烯微孔膜可用作电容器的绝缘膜，当控制一定微孔时，有机溶剂及颜料能透入薄膜内部而又不透过，又由于光散射作用薄膜可呈漂亮的乳白色，彩印图案尤其鲜艳，且不存在其它塑料印刷工艺中存在的剥离问题。本发明的膜具有高的气体透过率，对不同气体有一定选择性。该膜在一定的条件下能渗透有机溶剂，且具有选择性，对水却不湿润。所以，能作为雨衣、帐篷、睡袋、医用包扎材料

等，也能用于不同的气体之间、有机溶剂之间、有机溶剂与水之间的分离膜。

下述实施例将更有助于理解本发明。

## 实 施 例

### 实例 1.

将含有双组份  $\beta$  晶型成核剂的  $\beta$  晶型聚丙烯母粒，在挤出机中加热到  $200^{\circ}\text{C}$ 。在口模缝宽  $1\text{ mm}$ ，牵引速度  $5\text{ 米/分}$ ，牵引比为  $10:1$  时挤出成平膜。在空气冷却  $5\text{ 分钟}$  条件下结晶。该膜具有  $K$  值  $0.9$ 。再经  $60^{\circ}\text{C}$ 、拉伸速率  $100\text{ mm/分}$ ，伸长率为  $100\%$  时单轴拉伸得到粗化的乳白色膜。这种膜可以书写、印刷。也可以用作电力电容器用的绝缘膜。具有吸油、油类易浸润等特点。它的体积电阻为  $1.5 \times 10^{17} \Omega \text{ cm}$ ， $\text{tg}\delta$  为  $3.5 \times 10^{-4}$  ( $1\text{ KHz}$ ) 及  $2.6 \times 10^{-5}$  ( $50\text{ Hz}$ )，与一般聚丙烯薄膜相同。该膜的密度为  $0.85 - 0.86$ ，低于一般聚丙烯膜 ( $0.91$ )。

### 实例 2.

将含有双组份  $\beta$  晶型成核剂各  $1\%$  重量的  $\beta$  晶型聚丙烯粒料在装有 T 形口模机头的挤出机中挤出，口模缝宽  $0.26\text{ mm}$ ，缝长  $38\text{ cm}$ ，熔体温度为  $250^{\circ}\text{C}$ ，挤出速度  $0.25\text{ 米/分}$ ，牵引比为  $2:1$  时单轴拉伸，冷却辊温度为  $125^{\circ}\text{C}$ ，熔膜在辊上停留  $30\text{ 秒钟}$  以上，熔膜在冷却辊上冷却变硬后由牵引辊卷绕得到厚度为  $250\mu$ ， $K$  值  $0.90$  的  $\beta$  晶型聚丙烯平膜。

将该平膜在不同条件下拉伸，用汞压入法测得其密度、孔体积、孔径分布见图 1—5。其孔隙率、密度数据如下表：

拉伸温度 (°C)	拉伸倍数 (%)	孔 容 (ml/g)	孔隙率 (%)	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )
60	200	0.433	27.7	0.640
60	600	0.343	22.7	0.662
120	300	0.226	16.4	0.726

图中横座标表示孔径 ( $\text{\AA}$ ), 右侧纵座标表示不同孔径的百分数, 左侧纵座标表示孔体积。拉伸条件如下:

图	平膜 K	拉伸方法	拉伸温度 °C	伸 长 率 %
1	0.90	单轴	60	300
2	0.90	单轴	60	600
3	0.90	单轴	120	300
4	0.20	单轴	70	200
5	0.90	双轴	120	50×50

结果表明较高温拉伸及较大的伸长率都将使孔隙率降低和孔径较小, 且分布弥散。

### 实例 3.

将例 2 相似条件所得的含有双组份  $\beta$  晶型聚丙烯平膜，在不同温度下拉伸至不同倍数，其氮气透过率如图 6 所示。图中横座标是拉伸率，纵座标是  $l_g$  透气率（厘米<sup>3</sup> / 米<sup>2</sup> · 24 小时 · 大气压）。很小或过高的伸长率难以得到较高的氮气透过率。当伸长率为 50—350% 时，透气率可达到或高于  $1 \times 10^6$  数量级。而一般聚丙烯膜在相应厚度时，氮气透过率仅为  $10^1$ — $10^2$  数量级。通常透气率较高的硅橡胶薄膜最大氮气透过率仅达  $10^3$  数量级。

图 7 是拉伸温度对透气率影响的关系。各试样伸长率均是 200%，横座标是拉伸温度，纵座标是  $l_g$  透气率（厘米<sup>3</sup> / 米<sup>2</sup> · 24 小时 · 大气压），结果表明，较低拉伸温度下氮气透过率变化不大。当拉伸温度在 90℃ 时，氮气透过率开始下降，在 120℃ 以上拉伸，氮气透过率急剧下降。对照实例 2 的压汞数据，可观察到氮气透过率与孔径、孔隙率的关系，即孔径、孔隙率较大时，氮气透过率也较大。

气体透过率根据 ASTM D1434 方法测得，由于本发明的聚丙烯微孔膜氮气透过率较高，压力差采用水柱测量。在 60 cm 水柱的压差下测定。

### 实例 4.

由实例 2 所得  $\beta$  晶型聚丙烯平膜在不同条件下拉伸，然后进行溶剂吸入试验。具体步骤是将事先称好的样品 ( $w_1$ ) 浸于某一特定溶剂中，24 小时后取出，用滤纸小心擦干表面残留液体，称重得  $w_2$ ，纵座标表示单位重量膜吸入溶剂量为  $\frac{w_2 - w_1}{w_1}$ （克/克）。

图 8 是 60℃ 时单轴拉伸至不同伸长率聚丙烯微孔膜的溶剂吸入量。



图9是单轴拉伸、拉伸率为300%时，拉伸温度对正十四烷的吸入量影响。

图10是双轴拉伸不同伸长率时正十四烷的吸入量。△表示100℃拉伸结果，○表示120℃拉伸结果。

可以观察到其变化趋势与透气率相同，单轴拉伸与双轴拉伸结果相似。

上述聚丙烯微孔膜不能吸入或透过水。同时由于对不同溶剂有不同的吸入或透过。所以，本发明的聚丙烯微孔膜可用于分离水和其它溶剂，以及不同溶剂的分离。

实例5。

挤出条件类似实例2，但是所用双组份成核剂成份和含量变化，使获得挤出平膜K值仅为0.17和0.35。将上述平膜和实例2所得K=0.90的挤出平膜在相同条件下拉伸，测得透气率数据见下表：

K 值	0.17	0.17	0.35	0.90	0.90	0.90
伸长率% (80℃)	20%	200%	700%	未拉伸	20%	250%
试样厚度 (微米)	250	100	40	260	180	80
氮气透过率 $\frac{\text{Cm}^3}{\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}}$	73.6	$2.01 \times 10^3$	$2.53 \times 10^3$	32.4	$7.68 \times 10^3$	$4.23 \times 10^3$
表观透气系数 $\frac{\text{Cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$	2.80	$3.06 \times 10^{-11}$	$1.54 \times 10^{-10}$	$1.28 \times 10^{-11}$		

结果表明，虽然  $K = 0.17$  时拉伸仍有微孔产生，样品呈乳白色，但透气率大为降低。实际上，在拉伸过程中， $K$  值较小时难以拉伸得到伸长率均匀的聚丙烯微孔膜，而  $K$  值高时易于获得拉伸均匀且横截面积收缩较小的聚丙烯微孔膜。

#### 实例 6.

将  $K = 0.90$  的挤出平膜在  $60^{\circ}\text{C}$  拉伸至  $200\%$ 、 $300\%$  的伸长率，然后测定其氮气、氧气透过率，结果如下表所示。结果表明氧气比氮气具有更高的透过率。透过率之比约为  $\alpha_{O_2} / N_2 = 1.77$ ，说明本发明的聚丙烯微孔膜对不同气体具有一定分离效果。

伸长率%	200%	350%
$N_2$ 透过率 $\frac{\text{Cm}^3}{\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}} \times 10^6$	5.20	1.01
$O_2$ 透过率 $\frac{\text{Cm}^3}{\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{atm}} \times 10^6$	9.18	1.70
$\alpha_{O_2} / N_2$	1.77	1.73

#### 实例 7.

将  $K = 0.50$  和  $0.90$  的挤出平膜，在  $60^{\circ}\text{C}$  拉伸  $300\%$ ，再在垂直于原拉伸方向拉伸  $300\%$ ，得到双轴分步拉伸聚丙烯微孔膜。该膜再放入渗透池中，渗透池一侧注入乙醇、甲苯或其它有机溶剂，并加上  $3$  公斤/厘米<sup>2</sup> 压力，可以看到乙醇等溶剂可以稳定透过。而同样条件下，水不渗透。